

Verteilung und Valenz der Kationen im Spinellsystem $\text{ZnFeGaO}_4\text{--Fe}_2\text{GaO}_4$

Distribution and Valence of the Cations in the Spinel System $\text{ZnFeGaO}_4\text{--Fe}_2\text{GaO}_4$

Sima Rabbani, Erwin Riedel*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Frau Professor Dr. Brigitte Sarry zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51b**, 47–51 (1996); eingegangen am 30. Juni 1995

Iron Gallium Spinels, Cation Distribution, Valence Distribution, Mössbauer Spectra,
Seebeck Coefficients

For the spinel system $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}\text{Ga}_\lambda(\text{Fe}_{1+\lambda}\text{Ga}_{1-\lambda})\text{O}_4$ the index λ has been determined by X-ray measurements: $\lambda = 0$ in the region $0 \leq x \leq 0,35$; the increase of λ to 0,62 within $0,35 \leq x \leq 1$ is nearly linear. The distribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions over the lattice sites has been derived from lattice constants and ionic distances, and also by Mössbauer spectroscopy. In the spinels with $x < 0,3$ the tetrahedral sites are preferably occupied by Fe^{2+} ions, for $x > 0,5$ Fe^{3+} ions dominate. At $x = 0,4$ the occupation of the lattice sites by iron ions is statistical, the high temperature Mössbauer spectrum shows a single line only. All spinels are n-type hopping conductors mainly conducting *via* the octahedral sites.

1. Einleitung

Ziel der Untersuchung des Spinellsystems $\text{ZnFeGaO}_4\text{--Fe}_2\text{GaO}_4$ war:

die röntgenographische Bestimmung der Verteilung der Ga^{3+} -Ionen auf die Plätze des Spinellgitters,

die Berechnung der Verteilung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen im Spinellgitter aus Gitterkonstanten und Ionenabständen,

die Überprüfung der Verteilung der Fe-Ionen mittels Mößbauer-Spektroskopie,

die Berechnung eines Energieniveaudiagramms aus der Ionenverteilung, sowie

die Interpretation der Thermokraft mit Hilfe des Energieniveaudiagramms.

2. Präparation und Untersuchungsmethoden

Die Mischkristalle wurden durch Festkörperreaktion aus den Endgliedern ZnFeGaO_4 und Fe_2GaO_4 hergestellt, die Endglieder aus Gemengen von ZnO , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 und Fe. Die Ausgangssubstanzen hatten eine Reinheit von 99,99%. Die Reaktionen erfolgten im Ölpumpenvakuum in Platinschiffchen. Die Endglieder wurden drei-

mal 24 Stunden gesintert, ZnGaFeO_4 bei 1000°C , Fe_2GaO_4 bei 1040°C . Die Mischkristalle wurden zweimal 24 Stunden bei 1000°C gesintert. Zwischen den Sinterungen wurden die zu Tabletten gepreßten Reaktionsmischungen zu Pulver verrieben und erneut gepreßt. Die polykristallin dargestellten Mischkristalle enthielten geringe Anteile (mit Ausnahme einer Linie bei $x = 0,3$ und $x = 0,35$ mit 1,7% kleiner als 1%) von nicht als Edukte identifizierten Fremdphasen.

Über die röntgenographischen Methoden zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der Phasenreinheit, die Bestimmung der Thermokraft, sowie über die Messung der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren und ihre Auswertung wurde bereits in [1] berichtet. Zur Ermittlung der Ionenverteilung von Fe und Ga wurden mit einem Fortran-Rechenprogramm die aus experimentellen Intensitäten berechneten Strukturamplituden mit theoretisch berechneten Strukturamplituden bei Variation des Sauerstoffparameters u und des Austauschgrades λ verglichen bis der Gütefaktor

$$R = \frac{\sum |F_{\text{exp}}| - |F_{\text{theor}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}$$

ein Minimum erreichte.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Gitterkonstanten und Ionenverteilung

Die Gitterkonstanten im Mischkristallsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ (Abb. 1, Tab. I) nehmen von ZnFeGaO_4 zu Fe_2GaO_4 um 0,9 pm ab, oberhalb $x = 0,5$ sind sie annähernd konstant, der Mittelwert beträgt 837,8 pm. Zur Ermittlung der Ionenverteilung wurde zunächst röntgenographisch die Verteilung der Fe- und Ga-Ionen auf die beiden Plätze des Spinellgitters bestimmt:

$\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}\text{Ga}_{\lambda}(\text{Fe}_{1+\lambda}\text{Ga}_{1-\lambda})\text{O}_4$. Der Austauschgrad λ (Tab. I) ist bis $x = 0,35$ null, Ga besetzt nur die Oktaederplätze. Im Bereich $0,35 \leq x \leq 1$ nimmt λ fast linear auf 0,62 zu, bei $x = 1$ befinden sich 62% der Ga-Ionen auf Tetraederplätzen.

Zur Ermittlung der Valenzverteilung der Fe-Ionen wurden für die Ionenverteilungen

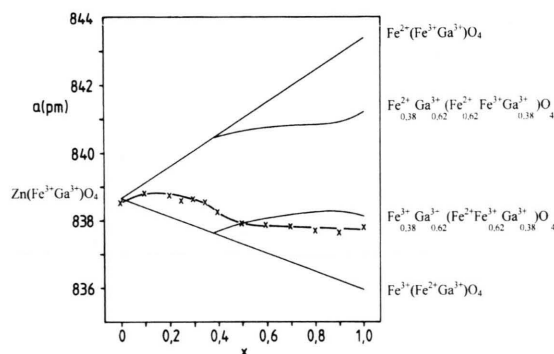


Abb. 1. Gitterkonstanten im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ (x gemessen – berechnet).

Tab. I. Gitterkonstante a und Austauschgrad λ im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}\text{Ga}_{\lambda}(\text{Fe}_{1+\lambda}\text{Ga}_{1-\lambda})\text{O}_4$.

x	a [pm ^a]	λ
0,0	838,5	0,0
0,1	838,8	0,0
0,2	838,7	0,0
0,25	838,6	0,05
0,3	838,6	0,01
0,35	838,6	0,01
0,4	838,3	0,03
0,5	837,9	0,14
0,6	837,9	0,22
0,7	837,8	0,36
0,8	837,7	0,46
0,9	837,6	0,57
1,0	837,8	0,62

^a Der durchschnittliche Fehler beträgt $\pm 0,3$ pm.

$\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}\text{Ga})\text{O}_4$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ga})\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x-\lambda}\text{Ga}_{\lambda}(\text{Fe}^{2+}_{\lambda}\text{Fe}^{3+}\text{Ga}_{1-\lambda})\text{O}_4$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{x-\lambda}\text{Ga}_{\lambda}(\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x+\lambda}\text{Ga}_{1-\lambda})\text{O}_4$ Gitterkonstanten mit der Beziehung [3]

$$a = 2,0955 (\text{Me-O})_{\text{T}} + [5,8182 (\text{Me-O})_{\text{O}}^2 - 1,4105 (\text{Me-O})_{\text{T}}^2]^{0,5}$$

berechnet (Abb. 1). Dazu wurden Ionenabstände verwendet, die aus zahlreichen Spinellen erhalten wurden (Tab. II). Der Verlauf der experimentellen Gitterkonstanten zeigt, daß im Bereich $x < 0,3$ die Tetraederplätze überwiegend mit Fe^{2+} -Ionen besetzt sind. Dann erfolgt ein Übergang zur inversen Verteilung. Im Bereich $x \geq 0,5$ sind die Tetraederplätze ganz überwiegend mit Fe^{3+} -Ionen besetzt. Für Fe_2GaO_4 ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten [2] die Verteilung $\text{Fe}^{3+}_{0,38}\text{Ga}^{3+}_{0,62}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{0,62}\text{Ga}^{3+}_{0,38})\text{O}_4$. Für den Bereich $x \leq 0,3$ wurden die Valenzverteilungen der Fe-Ionen zusätzlich mit der Mößbauer-Spektroskopie ermittelt.

3.2 Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren

Von den paramagnetischen Mischkristallen $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ wurden Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 2, Tab. III). Das Spektrum von $\text{ZnFe}^{3+}\text{Ga}^{3+}\text{O}_4$ besteht aus einer Linie, die Spektren der Mischkristalle mit $x = 0,1$ und $x = 0,2$ bestehen aus zwei Linien, die der Mischkristalle mit $x = 0,25$ und $x = 0,3$ aus drei Linien. Die Linien mit $\delta = 0,35$ mm/s

Tab. II. Ionenabstände in Spinellen in pm [3].

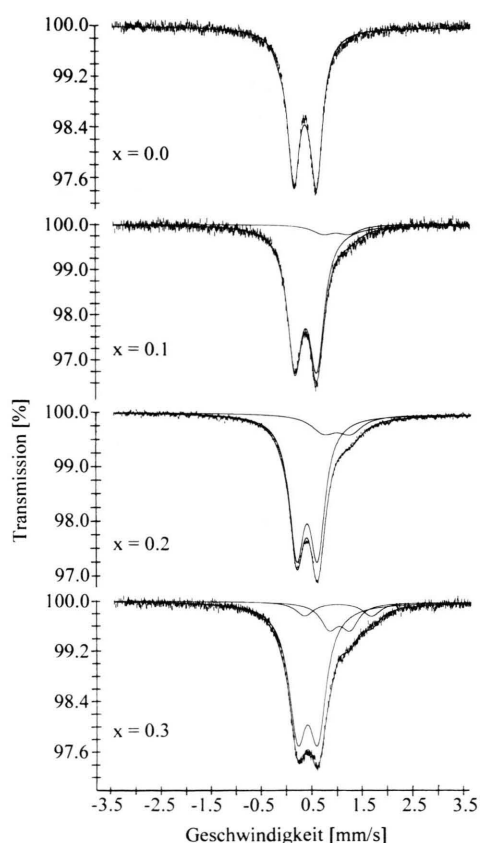
$(\text{Fe}^{2+} - \text{O})_{\text{T}}$	200
$(\text{Fe}^{2+} - \text{O})_{\text{O}}$	212
$(\text{Fe}^{3+} - \text{O})_{\text{T}}$	187
$(\text{Fe}^{3+} - \text{O})_{\text{O}}$	203,5
$(\text{Zn}^{2+} - \text{O})_{\text{T}}$	196,7
$(\text{Ga}^{3+} - \text{O})_{\text{O}}$	199,6 ^a
$(\text{Ga}^{3+} - \text{O})_{\text{T}}$	186 ^b

^a Aus a von ZnGa_2O_4 [5] und dem Abstand $(\text{Zn-O})_{\text{T}}$ erhält man 199,5 pm; aus dem Spinellsystem ZnFeTiO_4 – ZnGa_2O_4 [6] wurde 199,7 pm ermittelt; ^b Mittelwert aus 185 pm [4] und 187 pm, bestimmt aus Parametern des Spinells FeGa_2O_4 . Röntgenographisch wurde für $\text{Fe}_{1-\lambda}\text{Ga}_{\lambda}(\text{Fe}_{\lambda}\text{Ga}_{2-\lambda})\text{O}_4$ $a = 836,9$ pm, $u = 0,383$, $\lambda = 0,58$, mößbauerspektroskopisch $\lambda = 0,53$ bestimmt. Daraus erhält man mit $(\text{Me-O})_{\text{T}} = a \sqrt{3(u-0,250)}$ unter Verwendung des Abstands $(\text{Fe}^{2+}\text{-O})_{\text{T}}$ 187,6 pm und 186,4 pm. Die Berechnung aus a unter Verwendung der Abstände $(\text{Fe}^{2+}\text{-O})_{\text{T}}$, $(\text{Fe}^{2+}\text{-O})_{\text{O}}$ und $(\text{Ga}^{3+}\text{-O})_{\text{O}}$ ergibt 187,0 pm. Für Fe_2GaO_4 erhält man mit $(\text{Ga}^{3+}\text{-O})_{\text{T}} = 186 \pm 1$ pm $a = 838,2 \pm 0,8$ pm.

Tab. III. Mößbauer-Parameter im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ bei Raumtemperatur.

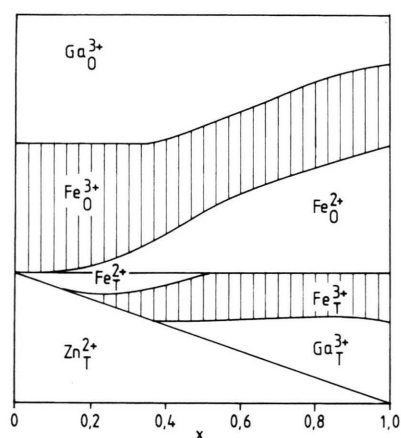
x	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	FA [%]
0	0,34 ₄	0,44	0,14	100
0,10	0,35 ₂	0,43	0,18 k	91
	0,94 ₂	0,50 f	0,26 k	9
0,20	0,35 ₈	0,41	0,18	82
	0,94 ₂	0,52 f	0,30	18
0,25	0,35 ₈	0,40	0,18	76
	0,89 ₄	0,42 f	0,33 k	18
	0,91 ₈ f	1,26 f	0,33 k	6
0,30	0,36 ₀	0,40	0,21 k	76
	0,98 ₈	0,41	0,21 k	15
	0,96 ₀	1,31	0,21 k	9

δ Isomerieverschiebung, Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil, f festgehalten, k korreliert.

Abb. 2. Mößbauer-Spektren des Spinellsystems $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ für den Bereich $0 \leq x \leq 0,3$ bei Raumtemperatur.

und $\bar{\Delta} = 0,42$ mm/s stammen von Fe^{3+} -Ionen des Oktaederplatzes, die mit $\bar{\delta} = 0,94$ mm/s und $\bar{\Delta} = 0,46$ mm/s von Fe^{2+} -Ionen des Tetraederplatzes. Die nur bei $x = 0,25$ und $x = 0,3$ vorhandene schwache Absorption mit $\bar{\delta} = 0,94$ mm/s und $\bar{\Delta} = 1,29$ mm/s ist auf Grund der großen Quadrupolaufspaltung Fe^{2+} -Ionen auf Oktaederplätzen zuzuordnen. Bei Raumtemperatur ist also keine Hopping-Linie vorhanden. Aus den Flächenanteilen folgt, daß die Tetraederplätze überwiegend mit Fe^{2+} -Ionen besetzt sind. Der Fe^{3+} -Anteil des Tetraederplatzes ist nicht als separate Absorption nachweisbar, sondern wegen der ähnlichen Isomerieverschiebung in der Absorption der oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen enthalten.

Die aus Gitterkonstanten und Mößbauer-Spektren erhaltene Ionenverteilung ist in der Abb. 3 dargestellt. Für den Bereich $x \leq 0,3$ ist der Fe^{2+} -Anteil des Tetraederplatzes der Mittelwert aus Gitterkonstanten und Mößbauer-Daten.

Abb. 3. Ionenverteilung im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$.

3.3 Energieniveaudiagramm, Thermokraft

Die Verteilung der Fe^{2+} -Ionen auf die beiden Gitterplätze des Spinells bedeutet die Verteilung eines der sechs d-Elektronen der Eisenionen auf die energetisch unterschiedlichen Oktaeder- und Tetraederplätze. Diese kann mit der Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden. Bei bekannter Ionenverteilung erhält man den Energieabstand zwischen Tetraeder- und Oktaederplatz $E_T - E_O$ und die Lage des Fermi-Niveaus $E_F - E_O$ aus den für das Modell lokalisierter Ladungsträger gültigen

Beziehungen [7, 8]

$$E_T - E_F = kT \ln \frac{N_T - n_T}{n_T}$$

$$E_O - E_F = kT \ln \frac{N_O - n_O}{n_O}$$

Es bedeuten: N_T , N_O Konzentrationen der Fe-Ionen; n_T , n_O Konzentrationen der Fe^{2+} -Ionen auf dem Tetraeder- bzw. Oktaederplatz.

Das Energieniveaudiagramm (Abb. 4) hat bei $x \approx 0,4$ einen Schnittpunkt der Energieniveaus des Tetraeder- und Oktaederplatzes. Dies bedeutet, daß bei $x = 0,4$ die Eisenionen auf beiden Plätzen annähernd statistisch verteilt sind: $\text{Zn}_{0,60}\text{Fe}_{0,10}^{2+}\text{Fe}_{0,27}^{3+}\text{Ga}_{0,03}^{3+}(\text{Fe}_{0,30}^{2+}\text{Fe}_{0,73}^{3+}\text{Ga}_{0,97}^{3+})\text{O}_4$. Für diese Verteilung ist auch das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ auf beiden Plätzen annähernd gleich und bei

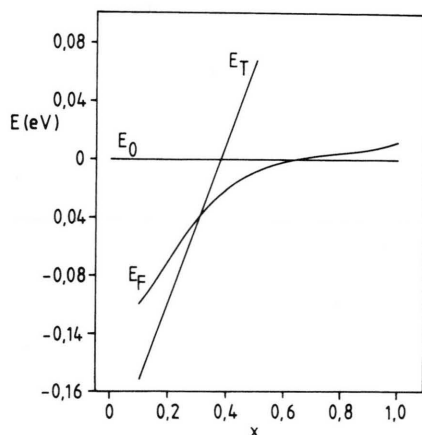


Abb. 4. Energieniveaudiagramm des Spinellsystems $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$. (Die Energie des Oktaederplatzes wurde als Bezugspunkt gewählt).

Tab. IV. Mößbauer-Parameter im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ für $x = 0,25$ bei 473 K und für $x = 0,4$ bei 473 K und 673 K.

x	T [K]	δ [mm/s]	Δ [mm/s]	Γ [mm/s]	FA [%]
0,25	473	0,28	0,37	0,23 k	85
		0,67	0,40 f	0,23 k	15
0,4	473	0,36	0,36	0,34	100
0,4	673	0,27	0,31	0,29	100

δ Isomerieverschiebung, Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil, f festgehalten, k korreliert.

schnellem Platzwechsel der Eisenvalenzen (Hopping) ist oberhalb der Néel-Temperatur ein Mößbauer-Spektrum mit einer einzelnen Linie zu erwarten. Die bei 473 K und 673 K aufgenommenen Spektren (Abb. 5, Tab. IV) bestätigen diese Verteilung mit nur einer Eisenspezies. Die auf Raumtemperatur extrapolierte Isomerieverschiebung $\delta = 0,43$ mm/s entspricht einer Hopping-Linie, deren Halbwertsbreite mit steigender Temperatur abnimmt, was schnelleres Hopping bedeutet. Das Mößbauer-Spektrum für $x = 0,25$ bei 473 K (Abb. 5, Tab. IV) zeigt dagegen, wie zu erwarten, zwei Hopping-Linien.

Auch in den Spinellsystemen ZnFeVO_4 – Fe_2VO_4 [9] und FeV_2O_4 – Fe_3O_4 [10] existieren bei den Zusammensetzungen $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{VO}_4$ und $\text{Fe}_{1,9}\text{V}_{1,1}\text{O}_4$ statistische Verteilungen der Fe-Ionen und bei 600 K bestehen die Mößbauer-Spektren aus nur einer Hopping-Linie.

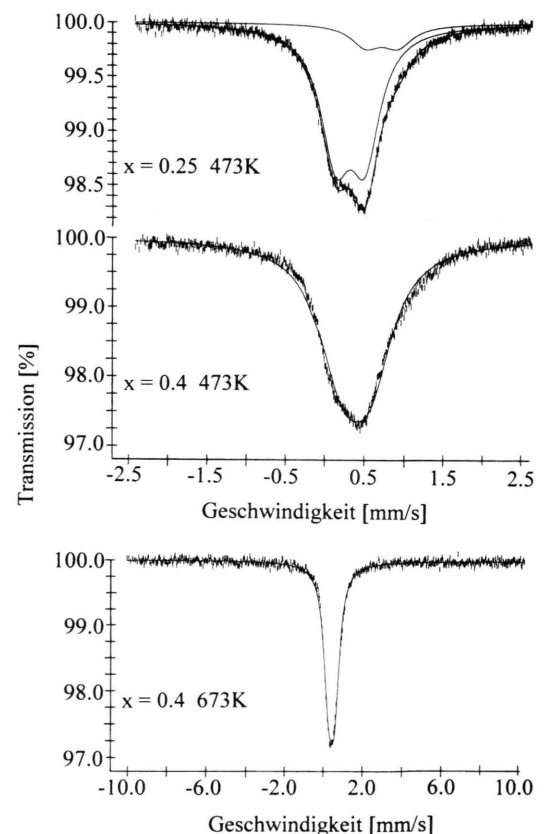


Abb. 5. Mößbauer-Spektren im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$ für $x = 0,25$ bei 473 K und für $x = 0,4$ bei 473 K und 673 K.

Ist nur auf einem der beiden Spinellplätze Leitung vorhanden, gilt für die Thermokraft θ bei Vernachlässigung der Transportkonstanten

$$\theta_{\text{OeT}} = E_{\text{F}} - E_0$$

$$\theta_{\text{TeT}} = -(E_{\text{T}} - E_{\text{F}})$$

Abb. 6 enthält die damit berechneten Werte zusammen mit den bei 300 K gemessenen Thermokraftwerten. Bei $x = 0,4$ ist nur ein Leitungsniveau vorhanden, berechnete und experimentelle Thermokraft stimmen überein. Dieses Resultat bestätigt, wie schon das Mößbauer-Spektrum, das Energieniveaudiagramm und zeigt auch, daß keine Transportkonstante berücksichtigt werden muß.

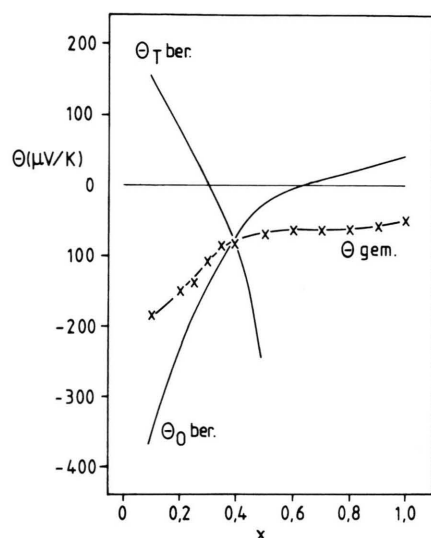


Abb. 6. Gemessene und berechnete Thermokraft θ im Spinellsystem $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{GaO}_4$.

Für andere Zusammensetzungen muß Leitung auf beiden Plätzen berücksichtigt werden. Die Mischkristalle mit $x < 0,4$ sind Eigenhalbleiter, bei denen die Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen als positive und die Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen als negative Ladungsträger aufzufassen sind. Dafür gilt [7, 8]

$$\theta_{\text{eT}} = \frac{-p\mu_{\text{p}}(E_{\text{T}} - E_{\text{F}}) + n\mu_{\text{n}}(E_{\text{F}} - E_{\text{O}})}{p\mu_{\text{p}} + n\mu_{\text{n}}}$$

Es bedeuten: p Konzentration der Fe^{3+} -Ionen; n Konzentration der Fe^{2+} -Ionen; μ_{p} , μ_{n} Beweglichkeiten der Ladungsträger.

Für das Verhältnis der Beweglichkeiten der Ladungsträger auf den beiden Niveaus erhält man daraus

$$\frac{\mu_{\text{n}}}{\mu_{\text{p}}} = \frac{\theta_{\text{eT}} + (E_{\text{T}} - E_{\text{F}})}{(E_{\text{F}} - E_{\text{O}}) - \theta_{\text{eT}}}$$

Die mit den experimentellen Thermokraftwerten berechneten Beweglichkeitsverhältnisse sind: 1,9 ($x = 0,1$); 2,4 ($x = 0,2$) und 2,9 ($x = 0,3$). Leitung erfolgt also bevorzugt auf den Oktaederplätzen.

Für $x = 0,5$ kann mit dem aus dem Energieniveaudiagramm extrapolierten $(E_{\text{T}} - E_{\text{F}})$ -Wert θ_{T} und die Ionenverteilung abgeschätzt werden: $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{0,34}\text{Ga}^{3+}_{0,14}(\text{Fe}^{2+}_{0,48}\text{Fe}^{3+}_{0,66}\text{Ga}_{0,86})\text{O}_4$. Auf beiden Niveaus erfolgt Elektronenleitung. Die berechnete Thermokraft stimmt mit dem gemessenen Wert überein, wenn man ein Beweglichkeitsverhältnis $\mu_{\text{O}}/\mu_{\text{T}} \approx 4$ annimmt, der Anteil des Tetraederniveaus an der Thermokraft überwiegt jedoch.

- [1] E. Riedel, T. Dützmann, N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b**, 1257 (1980).
- [2] A. Olés, Acta Phys. Polonica, Vol. XXX, 125 (1966).
- [3] E. Riedel, N. Pfeil, Z. Naturforsch. **35b**, 1261 (1980).
- [4] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A 32**, 751 (1976).
- [5] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals **4**, 317 (1979).
- [6] D. Prick, Dissertation, D83, TU-Berlin (1993).

- [7] G. H. Jonker, S. van Houten, Halbleiterprobleme, Band VI, S. 118, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1961).
- [8] G. H. Jonker, J. Phys. Chem. Solids **9**, 165 (1959).
- [9] E. Riedel, A. Ostermann, J. Kähler, Z. Naturforsch. **44b**, 869 (1989).
- [10] E. Riedel, J. Kähler, N. Pfeil, Z. Naturforsch. **44b**, 1427 (1989).